بسمه تعالی

تحصیلات تکمیلی

پایان‌نامه کارشناسی ارشد شیمی

گرایش شیمی فیزیک

عنوان:

محاسبات کوانتوم مکانیکی برای تعیین پایداری نسبی ایزومرهای Z و E در ایلیدهای فسفر همراه با افزایش ازدحام فضایی برروی گروه الکیل

استاد راهنما:

دکتر سید مصطفی حبیبی خراسانی

استاد مشاور:

دکتر علی ابراهیمی

تحقیق و نگارش:

علی پاک نهاد

(این پایان نامه از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه سیستان و بلوچستان بهره مند شده است)

شهریور ۱۳۹۰

بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان **محاسبات کوانتوم مکانیکی برای تعیین پایداری ایزومرهای Z و E در ایلیدهای فسفر، همراه با افزایش ازدحام فضایی برروی گروه الکیل** قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد **شیمی فیزیک** توسط دانشجو **علی پاک نهاد** تحت راهنمایی **دکتر سید مصطفی حبیبی خراسانی** تهیه شده است. استفاده از مطالب آن به منظور اهداف آموزشی با ذکر مرجع و اطلاع کتبی به حوزه تحصیلات تکمیلی دانشگاه سیستان و بلوچستان مجاز می باشد.

علی پاک نهاد

این پایان نامه **۸** واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ **۱۳۹۰/۶/۳۱** توسط هیئت داوران بررسی و درجه **عالی** به آن تعلق گرفت.

	نام و نام خانوادگی	**امضاء**	**تاریخ**
استاد راهنما:	**دکتر مصطفی حبیبی خراسانی**		
استاد راهنما:			
استاد مشاور:	**دکتر علی ابراهیمی**		
داور ۱:	**دکتر ملک طاهر مقصودلو**		
داور ۲:	**دکتر علی اکبر میرزایی**		
نماینده تحصیلات تکمیلی:	**دکتر حمیده سراوانی**		

تعهد نامه اصالت اثر

اینجانب علی پاک نهاد تایید می کنم که مطالب مندرج در این پایان نامه حاصل کار پژوهشی اینجانب است و بر دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این نوشته از آن استفاده شده است مطابق مقررات ارجاع گردیده است. این پایان نامه پیش از این برای احراز هیچ مدرک هم سطح یا بالاتر ارائه نشده است.

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به دانشگاه سیستان و بلوچستان می باشد.

نام و نام خانوادگی دانشجو:

امضاء

تقدیم به:

همسر مهربانم که ستاره محبت و عشق است

اولین و عزیزترین موهبت الهی، پدرم

و فرشته جاودان زندگی‌ام، مادرم

و تقدیم به خواهر عزیزم

آنانکه در سایه درخت پربار وجودشان آسایش و از ریشه آنها شاخ و برگ گرفته‌ام و در سایه

وجودشان در راه کسب علم و دانش تلاش نموده‌ام.

بودنشان تاج افتخاری است بر سرم و نامشان دلیلی است بر بودنم چرا

که این دو وجود پس از پروردگار مایه هستی‌ام بوده‌اند، دستم را گرفته و راه رفتن

را در این وادی زندگی پر از فراز و نشیب آموخته‌اند.

سپاسگزاری

سپاس خدای را

که اول است و پیش از او اولی نبوده و آخر است و پس از او آخری نباشد.

خدایی که دیده های بینندگان از دیدنش ناتوانند و اندیشه های وصف کنندگان از عهده وصفش برنیایند

اکنون که زمان سپاسگزاری فراهم شده بر خود لازم می دانم که از همه ی عزیزانی که همراه و همگام لحظاتم بودند نهایت تشکر را داشته باشم.

از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر سید مصطفی حبیبی خراسانی به عنوان استاد راهنما که همواره همگام لحظاتم بودند، با امید به اینکه بتوانم علم و اخلاق این بزرگوار را در تمام مراحل زندگیم سرلوحه ی امورم قرار دهم.

از جناب آقای دکتر علی ابراهیمی به عنوان استاد مشاورم که هیچ گاه الطاف خود را از من دریغ نفرمودند.

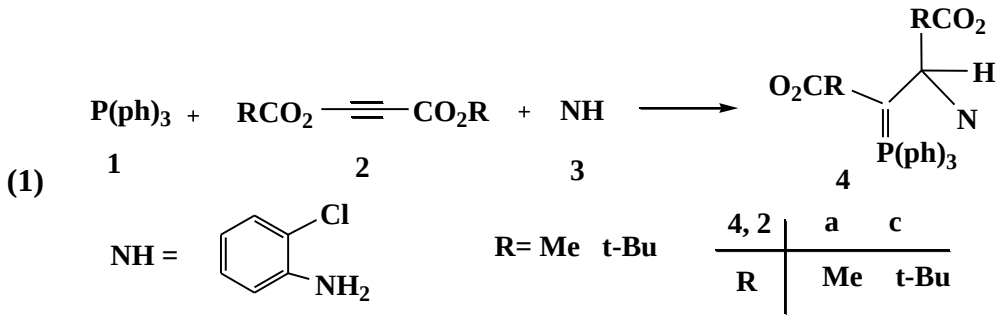
از جناب آقای دکتر ملک طاهر مقصودلو و جناب آقای دکتر علی اکبر میرزایی که زحمت داوری این پایان نامه را متقبل شدند و از تمامی اساتید محترم گروه شیمی دانشگاه سیستان و بلوچستان که همواره از آنان در تمام مدت تحصیلم بهره بسیار برده ام، جای سپاس و قدردانی دارم.

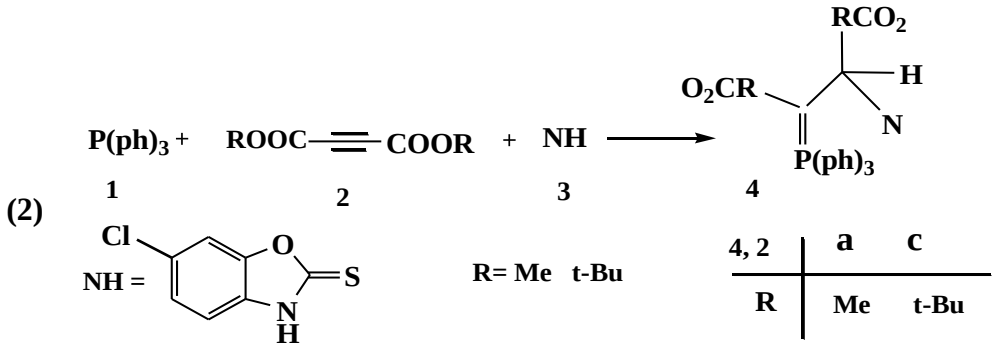
.از همراهی جناب آقایان مهدی شهرکی, محمد امین کاظمیان و سرکار خانم ها محمدی, اقداعی و خواجه علی که در طی این دوره با راهنمایی ها و زحمات بی دریغ خود یار و مددکار اینجانب بودند تشکر و قدردانی ویژه دارم.

با تشکر فراوان از دوستان عزیزم آقایان: مسعودی, لشکری، سجادی خواه، موسوی، حجی ابادی، شیخ تبار، اسماعیلی مقدم، جوادی، بهبودی، گلزارپور، حسینی، اولیایی ترشیزی، قلندرزهی، اشری، حیدری، علیزاده، و تمامی دوستانی که که در طی این مدت خاطرات به یاد ماندنی را در ذهنم رقم زدند.

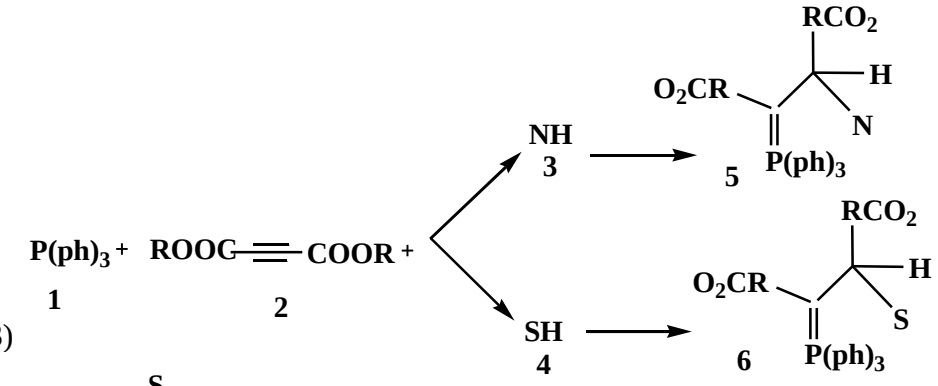
چکیده

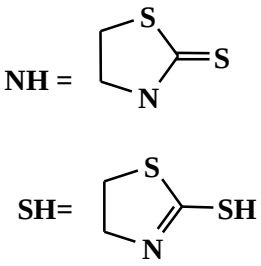
در این کار، پایداری نسبی ایزومرهای چرخشی Z و E در ایلیدهای فسفر حاصل از واکنش بین تری فنیل-فسفین یا تری اتیل فسفیت با دی‌آلکیل استیلن‌دی‌کربوکسیلات در حضورN-H اسیدها (واکنشهای ذیل) توسط روشهای AIM ، NPA و نرم افزار GUASSIAN 03 محاسبه شده. محاسبات کوانتوم مکانیکی حضور دو ایزومر هندسی Z, E را بادرصد فراوانی متفاوت تائید میکند. هفت دسته از واکنش های ذیل در این پایان نامه، به همین منظور مورد مطالعه و بررسی همه جانبه قرار گفته اند.





(3)

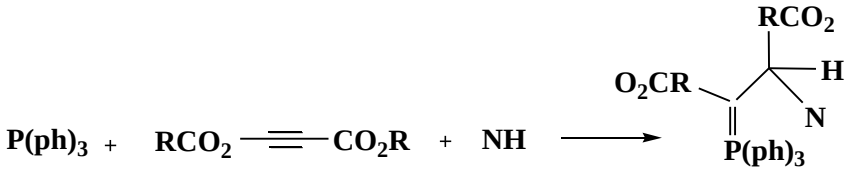


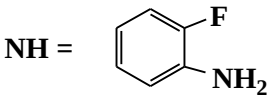


R= Me t-Bu

4, 2	a	c
R	Me	t-Bu

(4)

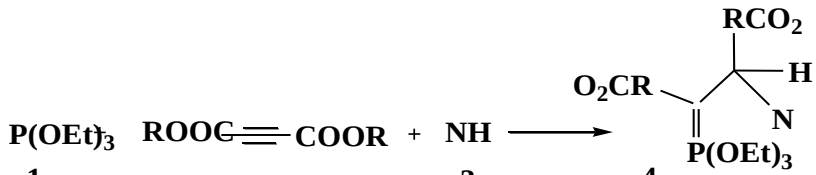


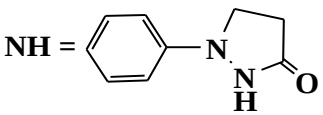


R= Me t-Bu

4, 2	a	c
R	Me	t-Bu

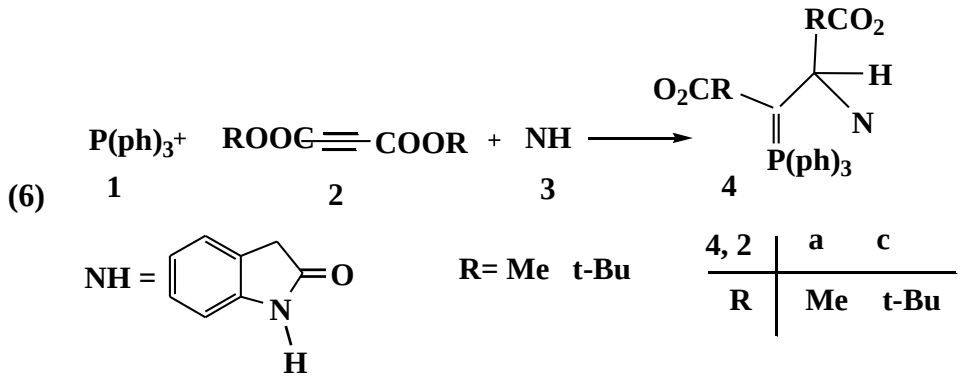
(5)

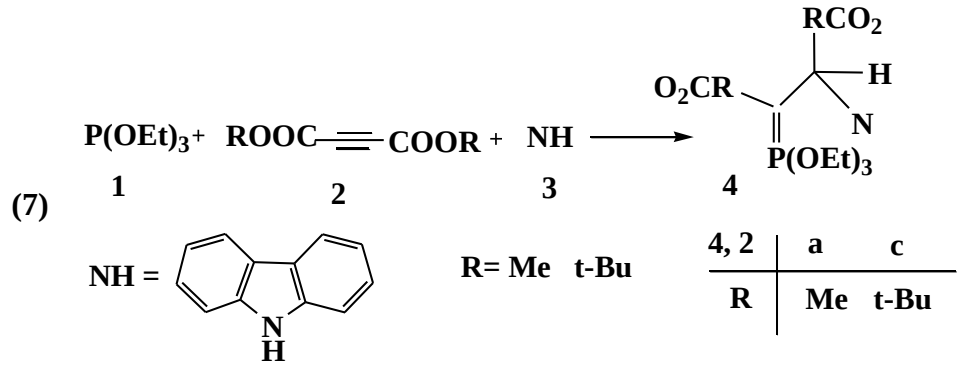




R= Me t-Bu

4, 2	a	c
R	Me	t-Bu





کلمات کلیدی: تری‌فنیل‌فسفین، تری‌اتیل‌فسفیت, دی آلکیل استیلن‌دی‌کربوکسیلات، ایزومرهای Z و E، ایلیدهای فسفر پایدار، AIM.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل ۱ ..... **۱**

معرفی ایلیدهای فسفر **۱**

۱-۱- مقدمه **۲**

۱-۲- ایلیدهای فسفر **۲**

۱-۲-۱- انواع ایلید [۱۳] **۸**

۱-۳- ساختار و ماهیت پیوند شیمیایی در ایلیدهای فسفر **۹**

۱-۴- ایزومری در ایلیدها [۱۶] **۱۰**

۱-۵- واکنش ایلید با آب **۱۳**

۱-۶- بررسی سینتیک ایلیدها **۱۳**

فصل ۲ ..... **۱۹**

شیمی محاسباتی **۱۹**

۲-۱- مقدمه **۲۰**

۲-۲- روشهای محاسباتی مکانیک کوانتومی **۲۰**

۲-۳- اتمهای چند الکترونی **۲۱**

۲- ۴- روش های ورای هارتری– فاک **۲۲**

۲- ۵- نظریه اتم ها در مولکول ها (AIM) **۲۲**

۲- ۶- تحلیل اوربیتال پیوندی طبیعی (NBO) **۲۵**

۲- ۷- معرفی نرم افزار گاوسی **۲۶**

فصل ۳ ..... **۲۹**

بخش تجربی (تعیین پایداری نسبی ایزومرهای (Z و E) در ایلیدهای فسفر با استفاده از تکنیکهای محاسباتی) **۲۹**

۳-۱- مقدمه **۳۰**

۳-۲- معرفی واکنشهای بررسی شده **۱۳**

۳-۳- روشهای محاسباتی..... ۳۴
۳-۴- بحث و بررسی نتایج..... ۳۴
۳-۴-۱- بررسی واکنش تری فنیل فسفین با دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات در حضور ۲- کلرو آنیلین..... ۳۵
۳-۴-۲-بررسی واکنش استرهای استیلنی با ۶- کلرو ۲- مرکاپتو بنزواکسازول در حضور تری فنیل فسفین..... ۴۶
۳-۴-۳- بررسی تعیین پایداری نسبی ایزومرهای Z, E در واکنش بین تری فنیل فسفین (1) با دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات (2) در حضور تیازولیدینون۲- تیون(3) و ۴و۵ دی هیدروتیازول۲- تیول(4).. ۵۷
۳-۴-۴- بررسی واکنش دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات با ۲- فلورو آنیلین در حضور تری فنیل فسفین..... ۷۸
۳-۴-۵- بررسی واکنش دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات با ۱- فنیل- ۳- پیرازولیدینون در حضور تری فنیل فسفین..... ۸۵
۳-۴-۶- بررسی واکنش دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات با ۲- ایندولینون در حضور تری فنیل فسفین..... ۹۴
۳-۴-۷- بررسی واکنش دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات با NH اسید کربازول در حضور تری اتیل فسفیت..... ۱۰۳
۳-۵- نتیجه گیری..... ۱۱۱
۳-۶- پیشنهادات..... ۱۱۱
مراجع ۱۱۲

فهرست جدول‌ها

عنوان جدول **صفحه**

جدول ۳-۱. انرژی نسبی (بر حسب kcal/mol) برای هر دو ایزومرهای *Z* و *E* از ایلیدهای **4a** و **4c**، محاسبه شده در سطح‌های HF/6-31g(d,p) و B3LYP/6-311++g(d,p)..... ۳۶

جدول ۳-۲. پارامترهای چرخشی مهم مربوط به پیوندهای هیدروژنی [طول پیوندها (بر حسب انگستروم) و زاویه مربوط به آنها (بر حسب درجه)] برای هر دو ایزومرهای *Z* و *E* از ایلیدهای **4a** و **4c** ۳۹

جدول ۳-۳ مقادیر $a=\rho \times 10^3$، $b=\nabla^2\rho \times 10^3$ و $c= -H(r) \times 10^4$ برای هر دو ایزومرهای ***Z*-4a** و ***E*-4a** از ایلید **4a** محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی، همه کمیت‌ها در واحد اتمی هستند..... ۴۱

جدول ۳-۴. مقادیر $a=\rho \times 10^3$، $b=\nabla^2\rho \times 10^3$ و $c= -H(r) \times 10^4$ برای هر دو ایزومرهای ***Z*-4c** و ***E*-4c** از ایلید **4c** محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی، همه کمیت‌ها در واحد اتمی هستند..... ۴۱

جدول ۳-۵. پارامترهای هندسی مهم شامل مقادیر $-H_{tot}/au$ ، ممان دوقطبی (بر حسب D) و تعداد پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی برای هر دو ایزومرهای *Z* و *E* از ایلیدهای **4a** و **4c**. ۴۲

جدول ۳-۶. بارهای تعدادی از اتمهای مختلف برای هر دو ایزومرهای *Z* و *E* از ایلیدهای **4a** و **4c**، محاسبه شده توسط روشهای AIM و NPA و کلید واژه CHelpG در سطح HF/6-31g(d,p)..... ۴۲

جدول ۳-۷. مقادیر جابجایی‌های شیمیایی (بر حسب ppm) ^{1}H NMR برای برخی از گروههای اصلی در ایزومر (minor isomer) ***E*-4a**..... ۴۴

جدول ۳-۸. مقادیر جابجایی‌های شیمیایی (بر حسب ppm) و ثابتهای کوپلاژ (بر حسب Hz) ^{13}C NMR برای برخی از گروههای اصلی در ایزومر (minor isomer) ***E*-4a**..... ۴۴

جدول ۳-۹. مقادیر جابجایی‌های شیمیایی (بر حسب ppm) ^{1}H NMR برای برخی از گروههای اصلی در ایزومر (major isomer) ***Z*-4a**..... ۴۵

جدول ۳-۱۰. مقادیر جابجایی‌های شیمیایی (بر حسب ppm) و ثابتهای کوپلاژ (بر حسب Hz) ^{13}C NMR برای برخی از گروههای اصلی در ایزومر (major isomer) ***Z*-4a**..... ۴۵

جدول ۳-۱۱. انرژی نسبی (بر حسب kcal/mol) برای هر دو ایزومرهای *Z* و *E* از ایلیدهای **4a** و **4c**، محاسبه شده در سطح‌های HF/6-31g(d,p) و B3LYP/6-311++g(d,p)..... ۴۷

جدول ۳-۱۲. پارامترهای چرخشی مهم مربوط به پیوندهای هیدروژنی [طول پیوندها (بر حسب انگستروم) و زاویه مربوط به آنها (بر حسب درجه)] برای هر دو ایزومرهای *Z* و *E* از ایلیدهای **4a** و ... **4c**..... ۵۰

جدول ۳-۱۳. مقادیر $a=\rho \times 10^3$، $b=\nabla^2\rho \times 10^3$ و $c= -H(r) \times 10^4$ برای هر دو ایزومرهای ***Z*-4a** و ***E*-4a** از ایلید **4a** محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی، همه کمیت‌ها در واحد اتمی هستند..... ۵۱

جدول ۳-۱۴. مقادیر $a=\rho \times 10^3$، $b=\nabla^2\rho \times 10^3$ و $c= -H(r) \times 10^4$ برای هر دو ایزومرهای ***Z*-4c** و ***E*-4c** از ایلید **4c** محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی، همه کمیت‌ها در واحد اتمی هستند..... ۵۱

جدول ۳-۱۵. پارامترهای هندسی مهم شامل مقادیر $-H_{tot}/au$ ، ممان دوقطبی (بر حسب D) و تعداد پیوندهای

هیدروژنی درون مولکولی برای هر دو ایزومرهای Z و E از ایلیدهای **4a** و **4c**.....
جدول ۳-۱۶. بارهای تعدادی از اتمهای مختلف برای هر دو ایزومرهای Z و E از ایلیدهای **4a** و **4c**، بترتیب محاسبه شده توسط روشهای AIM و NPA و کلید واژه CHelpG در سطح HF/6-31g(d,p)..... ۵۲
جدول ۳-۱۷. مقادیر جابجایی‌های شیمیایی (بر حسب ppm) و ثابتهای کوپلاژ (بر حسب Hz) ^{1}H NMR برای برخی از گروههای اصلی در ایزومر (minor isomer) ***E*-4a**..... ۵۳
جدول ۳-۱۸. مقادیر جابجایی‌های شیمیایی (بر حسب ppm) و ثابتهای کوپلاژ (بر حسب Hz) ^{1}H NMR برای برخی از گروههای اصلی در ایزومر (major isomer) ***Z*-4a**..... ۵۴
جدول ۳-۱۹. مقادیر جابجایی‌های شیمیایی (بر حسب ppm) و ثابتهای کوپلاژ (بر حسب Hz) ^{13}C NMR برای بعضی از گروههای اصلی در ایزومر (minor isomer) ***E*-4a**..... ۵۵
جدول ۳-۲۰. مقادیر جابجایی‌های شیمیایی (بر حسب ppm) و ثابتهای کوپلاژ (بر حسب Hz) ^{13}C NMR برای برخی از گروههای اصلی در ایزومر (major isomer) ***Z*-4a**..... ۵۵
جدول ۳-۲۱. انرژی نسبی (بر حسب kcal/mol) برای هر دو ایزومرهای Z و E از ایلیدهای **5a** و **5c**، محاسبه شده در سطحهای HF/6-31g(d,p) و B3LYP/6-311++g(d,p)..... ۵۵
جدول ۳-۲۲. انرژی نسبی (بر حسب kcal/mol) برای هر دو ایزومرهای Z و E از ایلیدهای **6a** و **6c**، محاسبه شده در سطحهای HF/6-31g(d,p) و B3LYP/6-311++g(d,p). ۵۹
جدول ۳-۲۳. پارامترهای چرخشی مهم مربوط به پیوندهای هیدروژنی [طول پیوندها (بر حسب انگستروم) و زاویه مربوط به آنها (بر حسب درجه)] برای هر دو ایزومرهای Z و E از ایلیدهای **5a** و **5c**..... ۵۹
جدول ۳-۲۴. پارامترهای چرخشی مهم مربوط به پیوندهای هیدروژنی [طول پیوندها (بر حسب انگستروم) و زاویه مربوط به آنها (بر حسب درجه)] برای هر دو ایزومرهای Z و E از ایلیدهای **6a** و **6c**..... ۶۴
جدول ۳-۲۵. مقادیر $a=\rho\times10^3$، $b=\nabla^2\rho\times10^3$ و $c= -H(r)\times10^4$ برای هر دو ایزومرهای ***Z*-5a** و ***E*-5a** از ایلید **5a** محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی، همه کمیت‌ها در واحد اتمی هستند. ۶۵
جدول ۳-۲۶. مقادیر $a=\rho\times10^3$، $b=\nabla^2\rho\times10^3$ و $c= -H(r)\times10^4$ برای هر دو ایزومرهای ***Z*-5c** و ***E*-5c** از ایلید **5c** محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی، همه کمیت‌ها در واحد اتمی هستند. ۶۶
جدول ۳-۲۷. مقادیر $a=\rho\times10^3$، $b=\nabla^2\rho\times10^3$ و $c= -H(r)\times10^4$ برای هر دو ایزومرهای ***Z*-6a** و ***E*-6a** از ایلید **6a** محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی، همه کمیت‌ها در واحد اتمی هستند. ۶۷
جدول ۳-۲۸. مقادیر $a=\rho\times10^3$، $b=\nabla^2\rho\times10^3$ و $c= -H(r)\times10^4$ برای هر دو ایزومرهای ***Z*-6c** و ***E*-6c** از ایلید **6c** محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی، همه کمیت‌ها در واحد اتمی هستند..... ۶۷
جدول ۳-۲۹. پارامترهای هندسی مهم شامل مقادیر H_{tot}/au - ، ممان دوقطبی (بر حسب D) و تعداد پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی برای هر دو ایزومرهای Z و E از ایلیدهای **5a** و **5c**. ۶۸ ۶۹
جدول ۳-۳۰. پارامترهای هندسی مهم شامل مقادیر H_{tot}/au - ، ممان دوقطبی (بر حسب D) و تعداد

پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی برای هر دو ایزومرهای Z و E از ایلیدهای **6a** و **6c**..... ۶۹
جدول ۳-۳۱. بارهای تعدادی از اتمهای مختلف برای هر دو ایزومرهای Z و E از ایلیدهای **6a** و **6c**، بترتیب محاسبه شده توسط روشهای AIM و NPA و کلید واژه CHelpG در سطح HF/6-31g(d,p). ۷۰
جدول ۳-۳۲ بارهای تعدادی از اتمهای مختلف برای هر دو ایزومرهای Z و E از ایلیدهای **6a** و **6c**، بترتیب محاسبه شده توسط روشهای AIM و NPA و کلید واژه CHelpG در سطح HF/6-31g(d,p). ۷۱
جدول ۳-۳۳. مقادیر جابجایی‌های شیمیایی (بر حسب ppm) و ثابتهای کوپلاژ (بر حسب Hz) ^{1}H NMR برای بعضی از گروههای اصلی در ایزومر (minor isomer) *E*-**4a** و (major isomer) *Z*-**4a**. ۷۲
جدول ۳-۳۴. مقادیر جابجایی‌های شیمیایی (بر حسب ppm) و ثابتهای کوپلاژ (بر حسب Hz) ^{13}C NMR برای بعضی از گروههای اصلی در ایزومر (minor isomer) *Z*-**4a** و (major isomer) *E*-**4a**. ۷۳
جدول ۳-۳۵. انرژی پایداری نسبی (بر حسب kcal/mol) برای هر دو ایزومرهای Z و E از ایلیدهای **5a** و **6a**، محاسبه شده در سطحهای HF/6-31g(d,p) و B3LYP/6-311++g(d,p). ۷۵
جدول ۳-۳۶. انرژی پایداری نسبی (بر حسب kcal/mol) برای هر دو ایزومرهای Z و E از ایلیدهای **5c** و **6c**، محاسبه شده در سطحهای HF/6-31g(d,p) و B3LYP/6-311++g(d,p). ۷۵
جدول ۳-۳۷. انرژی نسبی (بر حسب kcal/mol) برای هر دو ایزومرهای Z و E از ایلیدهای **4a** و **4c**، محاسبه شده در سطحهای HF/6-31g(d,p) و B3LYP/6-311++g(d,p). ۷۹
جدول ۳-۳۸. پارامترهای چرخشی مهم مربوط به پیوندهای هیدروژنی [طول پیوندها (بر حسب انگستروم) و زاویه مربوط به آنها (بر حسب درجه)] برای هر دو ایزومرهای Z و E از ایلیدهای **4a** و **4c**. ۸۱
جدول ۳-۳۹. مقادیر $a=\rho \times 10^3$، $b=\nabla^2\rho \times 10^3$ و $c= -H(r) \times 10^4$ برای هر دو ایزومرهای *Z*-**4a** و *E*-**4a** از ایلید **4a** محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی، همه کمیت‌ها در واحد اتمی هستند..... ۸۱
جدول ۳-۴۰. مقادیر $a=\rho \times 10^3$، $b=\nabla^2\rho \times 10^3$ و $c= -H(r) \times 10^4$ برای هر دو ایزومرهای *Z*-**4c** و *E*-**4c** از ایلید **4c** محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی، همه کمیت‌ها در واحد اتمی هستند. ۸۱
جدول ۳-۴۱. پارامترهای هندسی مهم شامل مقادیر H_{tot}/au -، ممان دوقطبی (بر حسب D) و تعداد پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی برای هر دو ایزومرهای Z و E از ایلیدهای **4a** و **4c**. ۸۲
جدول ۳-۴۲. بارهای تعدادی از اتمهای مختلف برای هر دو ایزومرهای Z و E از ایلیدهای **4a** و **4c**، بترتیب محاسبه شده توسط روشهای AIM و NPA و کلید واژه CHelpG در سطح HF/6-31g(d,p)..... ۸۲
جدول ۳-۴۳. مقادیر جابجایی‌های شیمیایی (بر حسب ppm) ^{1}H NMR برای برخی از گروههای اصلی در ایزومر (minor isomer) *E*-**4a**..... ۸۳
جدول ۳-۴۴. مقادیر جابجایی‌های شیمیایی (بر حسب ppm) ^{1}H NMR برای برخی از گروههای اصلی در ایزومر (major isomer) *Z*-**4a**. ۸۳
جدول ۳-۴۵. مقادیر جابجایی‌های شیمیایی (بر حسب ppm) و ثابتهای کوپلاژ (بر حسب Hz) ^{13}C NMR برای برخی از گروههای اصلی در ایزومر (major isomer) *Z*-**4a**.....

جدول ۳-۴۶. انرژی نسبی (بر حسب kcal/mol) برای هر دو ایزومرهای Z و E از ایلیدهای **4a** و **4c**، محاسبه شده در سطح‌های HF/6-31g(d,p) و B3LYP/6-311++g(d,p). ۸۴

جدول ۳-۴۷. انرژی نسبی (بر حسب kcal/mol) برای هر دو ایزومرهای Z و E از ایلیدهای **4a** و **4c**، محاسبه شده در سطح‌های HF/6-31g(d,p) و B3LYP/6-311++g(d,p). ۸۵

جدول ۳-۴۸. پارامترهای چرخشی مهم مربوط به پیوندهای هیدروژنی [طول پیوندها (بر حسب انگستروم) و زاویه مربوط به آنها (بر حسب درجه)] برای هر دو ایزومرهای Z و E از ایلیدهای **4a** و **4c**. ۸۶

جدول ۳-۴۹. مقادیر $a=\rho\times10^3$، $b=\nabla^2\rho\times10^3$ و $c=-H(r)\times10^4$ برای هر دو ایزومرهای Z-**4a** و E-**4a** از ایلید **4a** محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی، همه کمیت‌ها در واحد اتمی هستند. ۸۹

جدول ۳-۵۰. مقادیر $a=\rho\times10^3$، $b=\nabla^2\rho\times10^3$ و $c=-H(r)\times10^4$ برای هر دو ایزومرهای Z-**4c** و E-**4c** از ایلید **4c** محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی، همه کمیت‌ها در واحد اتمی هستند. ۸۹

جدول ۳-۵۱. پارامترهای هندسی مهم شامل مقادیر H_{tot}/au -، ممان دوقطبی (بر حسب D) و تعداد پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی برای هر دو ایزومرهای Z و E از ایلیدهای **4a** و **4c**. ۹۰

جدول ۳-۵۲. بارهای تعدادی از اتمهای مختلف برای هر دو ایزومرهای Z و E از ایلیدهای **4a** و **4c**، بترتیب محاسبه شده توسط روشهای AIM و NPA و کلید واژه CHelpG در سطح HF/6-31g(d,p). ۹۰

جدول ۳-۵۳. مقادیر جابجایی‌های شیمیایی (بر حسب ppm) و ثابتهای کوپلاژ (بر حسب Hz) ^{13}C NMR برای بعضی از گروههای اصلی در ایزومر (minor isomer) E-**4a**. ۹۱

جدول ۳-۵۴. مقادیر جابجایی‌های شیمیایی (بر حسب ppm) و ثابتهای کوپلاژ (بر حسب Hz) ^{1}H NMR برای برخی از گروههای اصلی در ایزومر (minor isomer) E-**4a**. ۹۲

جدول ۳-۵۵. مقادیر جابجایی‌های شیمیایی (بر حسب ppm) و ثابتهای کوپلاژ (بر حسب Hz) ^{1}H NMR برای برخی از گروههای اصلی در ایزومر (major isomer) Z-**4a**. ۹۳

جدول ۳-۵۶. مقادیر جابجایی‌های شیمیایی (بر حسب ppm) و ثابتهای کوپلاژ (بر حسب Hz) ^{13}C NMR برای برخی از گروههای اصلی در ایزومر (major isomer) Z-**4a**. ۹۳

جدول ۳-۵۷. انرژی نسبی (بر حسب kcal/mol) برای هر دو ایزومرهای Z و E از ایلیدهای **4a** و **4c**، محاسبه شده در سطح‌های HF/6-31g(d,p) و B3LYP/6-311++g(d,p). ۹۴

جدول ۳-۵۸. پارامترهای چرخشی مهم مربوط به پیوندهای هیدروژنی [طول پیوندها (بر حسب انگستروم) و زاویه مربوط به آنها (بر حسب درجه)] برای هر دو ایزومرهای Z و E از ایلیدهای **4a** و **4c**. ۹۵

جدول ۳-۵۹. مقادیر $a=\rho\times10^3$، $b=\nabla^2\rho\times10^3$ و $c=-H(r)\times10^4$ برای هر دو ایزومرهای Z-**4a** و E-**4a** از ایلید **4a** محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی، همه کمیت‌ها در واحد اتمی هستند. ۹۶

جدول ۳-۶۰. مقادیر $a=\rho\times10^3$، $b=\nabla^2\rho\times10^3$ و $c=-H(r)\times10^4$ برای هر دو ایزومرهای Z-**4c** و E-**4c** از ایلید **4c** محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی، همه کمیت‌ها در واحد اتمی هستند. ۹۹

جدول ۳-۶۱. مقادیر $a=\rho \times 10^3$، $b=\nabla^2\rho \times 10^3$ و $c= -H(r) \times 10^4$ برای هر دو ایزومرهای **Z-4c** و **E-4c** از ایلید **4c** محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی، همه کمیت‌ها در واحد اتمی هستند. ۹۹

جدول ۳-۶۲. پارامترهای هندسی مهم شامل مقادیر H_{tot}/au -، ممان دوقطبی (بر حسب D) و تعداد پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی برای هر دو ایزومرهای *Z* و *E* از ایلیدهای **4a** و **4c**..... ۹۹

جدول ۳-۶۳. مقادیر جابجایی‌های شیمیایی (بر حسب ppm) و ثابتهای کوپلاژ (بر حسب Hz) ^{1}H NMR برای برخی از گروههای اصلی در ایزومر (minor isomer) *E*-**4a**..... ۱۰۰

جدول ۳-۶۴. مقادیر جابجایی‌های شیمیایی (بر حسب ppm) و ثابتهای کوپلاژ (بر حسب Hz) ^{13}C NMR برای بعضی از گروههای اصلی در ایزومر (minor isomer) *E*-**4a**. ۱۰۱

جدول ۳-۶۵. مقادیر جابجایی‌های شیمیایی (بر حسب ppm) ^{1}H NMR برای برخی از گروههای اصلی در ایزومر (major isomer) *Z*-**4a**. ۱۰۱

جدول ۳-۶۶. مقادیر جابجایی‌های شیمیایی (بر حسب ppm) و ثابتهای کوپلاژ (بر حسب Hz) ^{1}H NMR برای برخی از گروههای اصلی در ایزومر (major isomer) *Z*-**4a**. ۱۰۲

جدول ۳-۶۷. انرژی نسبی (بر حسب kcal/mol) برای هر دو ایزومرهای *Z* و *E* از ایلیدهای **4a** و **4c**، محاسبه شده در سطح‌های HF/6-31g(d,p) و B3LYP/6-311++g(d,p)..... ۱۰۲

جدول ۳-۶۸. پارامترهای چرخشی مهم مربوط به پیوندهای هیدروژنی [طول پیوندها (بر حسب انگستروم) و زاویه مربوط به آنها (بر حسب درجه)] برای هر دو ایزومرهای *Z* و *E* از ایلیدهای **4a** و **4c**..... ۱۰۴

جدول ۳-۶۹. مقادیر $a=\rho \times 10^3$، $b=\nabla^2\rho \times 10^3$ و $c= -H(r) \times 10^4$ برای هر دو ایزومرهای *Z*-**4a** و *E*-**4a** از ایلید **4a** محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی، همه کمیت‌ها در واحد اتمی هستند..... ۱۰۴

جدول ۳-۷۰. مقادیر $a=\rho \times 10^3$، $b=\nabla^2\rho \times 10^3$ و $c= -H(r) \times 10^4$ برای هر دو ایزومرهای *Z*-**4c** و *E*-**4c** از ایلید **4c** محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی، همه کمیت‌ها در واحد اتمی هستند..... ۱۰۷

جدول ۳-۷۱. پارامترهای هندسی مهم شامل مقادیر H_{tot}/au -، ممان دوقطبی (بر حسب D) و تعداد پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی برای هر دو ایزومرهای *Z* و *E* از ایلیدهای **4a** و **4c**..... ۱۰۷

جدول ۳-۷۲. بارهای تعدادی از اتمهای مختلف برای هر دو ایزومرهای *Z* و *E* از ایلیدهای **4a** و **4c**، بترتیب محاسبه شده توسط روشهای AIM و NPA و کلید واژه CHelpG در سطح HF/6-31g(d,p)..... ۱۰۸

جدول ۳-۷۳. مقادیر جابجایی‌های شیمیایی (بر حسب ppm) و ثابتهای کوپلاژ (بر حسب Hz) ^{13}C NMR برای بعضی از گروههای اصلی در ایزومر (minor isomer) *E*-**4a** و (major isomer) *Z*-**4a**. ۱۰۹

جدول ۳-۷۴. مقادیر جابجایی‌های شیمیایی (بر حسب ppm) و ثابتهای کوپلاژ (بر حسب Hz) ^{1}H NMR برای بعضی از گروههای اصلی در ایزومر (minor isomer) *E*-**4a** و (major isomer) *Z*-**4a**. ۱۰۹

فهرست شکل‌ها

۱۱۰

عنوان **صفحه**

شکل ۱-۱. سنتز ایلید فسفر هتروسیکل ناشی از واکنش بین تری فنیل فسفین**(1)** با واکنش دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات **(2)** در حضور ۲- آمینو بنزیمیدازول **(3)**.....**۳**

شکل ۱-۲. سنتز ایلید فسفر هتروسیکل پایدار از واکنش بین تری فنیل فسفین**(1)** با واکنش دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات **(2)** در حضور ۲- آمینو- تیوفنل **(3)**.....**۴**

شکل ۱-۳. سنتز ایلید های پایدار فسفر حاصل از واکنش بین تری فنیل فسفین **(1)** با دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات **(2)** در حضور ترکیبات ۱و۳ دی کربونیل ها **(3)**.....**۴**

شکل ۱-۴. سنتز ایلید های پایدار فسفر حاصل از واکنش بین تری فنیل فسفین **(1)** با دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات **(2)** در حضور ترکیبات ۷- آزایندول **(3)**..... **۵**

شکل ۱- ۵. سنتز ایلید های پایدار فسفر حاصل از واکنش بین تری فنیل فسفین **(1)** با دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات **(2)** بترتیب در حضور ترکیبات (2H)- ۳- پیریدازینون، ۱- فنیل-۳- پیرازولیدینون، ۲و۴- تیازولیندینون **(3)**..... **۵**

شکل ۱- ۶. سنتز ایلید های پایدار فسفر حاصل از واکنش بین تری فنیل فسفین **(1)** با دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات **(2)** در حضور ۲- مرکاپتو ۱-متیل ایمیدازول **(3)**.....**۶**

شکل ۱-۷. سنتز ایلید های پایدار فسفر حاصل از واکنش بین تری فنیل فسفین **(1)** با دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات **(2)** بترتیب در حضور آنترون، دیمدون، ایندادیون **(3)**..... **۶**

شکل ۱-۸. سنتز ایلید های پایدار فسفر حاصل از واکنش بین تری فنیل فسفین **(1)** با دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات **(2)** در حضور ۲و۳ - دی هیروکسی بنزالدهید**(3)**..... **۷**

شکل۱-۹. سنتز ایلیدهای فسفیت پایدار از واکنش تری اتیل فسفیت **(1)** با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات **(2)** بترتیب در حضور NH اسیدهای **(3)** ایندول**(a)** و ۲- متیل بنزوایمیدازول**(b)** و ۲- امینو بنزونیتریل**(c)**..... **۸**

شکل ۱-۱۰. واکنش ویتیگ جهت ایجاد پیوند دوگانه..... **۸**

شکل ۱-۱۱. ساختار ایلیدهای آزومتین..... **۹**

شکل ۱-۱۲. دو فرم ایلیدهای تری‌فنیل‌فسفونیوم..... **۹**

شکل ۱- ۱۳. نمایشی از تبدیل دو فرم ایلید به یکدیگر..... **۱۰**

شکل ۱- ۱۴. رزونانس (۲) و تبادل پروتون در اثر گرما و به واسطه حضور اسید مزدوج فناسیلید(۳)..... **۱۱**

شکل ۱- ۱۵. دو فرم ایزومر چرخشی برای استر ایلید..... **۱۲**

شکل ۱- ۱۶. تعادل وابسته به دما بین دو ایزومر هندسی (۵a) و (۵b) **۱۲**
شکل ۱ ـ۱۷. واکنش ایلیدها با آب..... **۱۳**
شکل ۱- ۱۸. بررسی سینتیک ایلیدهای فسفر پایدار حاصل واکنش بین تری فنیل فسفین(**1**) با دی الکیل استیلن دی کربوکسیلات(**2a, 2b, 2c**) بترتیب در حضور NH اسیدهایی(**3**) چون۳ و ۶ – دی برمو کربازول (A),پیرازول(B) و ۳ و ۵ متیل پیرازول(C)..... **۱۴**
شکل ۱- ۱۹. بررسی سینتیک ایلیدهای فسفر پایدار حاصل واکنش بین تری فنیل فسفین(**1**) با دی الکیل استیلن دی کربوکسیلات(**2a, 2c**) در حضور SH اسید ۲- امینوتیوفنول(**3**)..... **۱۵**
شکل ۱- ۲۰. بررسی سینتیک ایلیدهای فسفر پایدار حاصل واکنش بین تری فنیل فسفین(**1**) با دی الکیل استیلن دی کربوکسیلات(**2a, 2b, 2c**) در حضور NH اسید بنزامید(**3**)..... **۱۵**
شکل ۱- ۲۱. بررسی سینتیک ایلیدهای فسفر پایدار حاصل واکنش بین تری فنیل فسفین(**1**) با دی الکیل استیلن دی کربوکسیلات(**2a, 2c**) در حضور SH اسید ۲- امینوتیوفنول(**3**)..... **۱۶**
شکل ۱- ۲۲. (A) واکنش تری فنیل فسفین(**1**) با دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات (**2**) درحضور ۲- مرکاپتو-۴و۶- دی متیل پیریمیدین **(3)**. **(B)** مکانیسم پیشنهادی برای واکنش تری فنیل فسفین **(1)** و دی آلکیل استیل دی کربوکسیلات **(2)** در حضور ۲- مرکاپتو-۴و۶- دی متیل پیریمیدین **(3)**..... **۱۷**
شکل ۳-۱. (I) شمای کلّی ایلید سنتز شده حاصل از واکنش بین دی الکیل استیلن دی کربوکسیلات (A) با تری‌فنیل‌فسفین (B) در حضور ۷- آزایندول(C) به عنوان N-H اسید به همراه شمایی از دو فرم Z , E این ایلید (J)..... **۳۰**
شکل ۳-۲. واکنش تری فنیل فسفین (**1**) با دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات (**2**) درحضور ۲-کلروانیلین(**3**)..... **۳۱**
شکل ۳-۳. واکنش تری فنیل فسفین (**1**) با دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات (**2**) در حضور ۶- کلرو۲-بنزوکسازول تیول (**3**)..... **۳۱**
شکل ۳-۴. واکنش بین تری فنیل فسفین (**1**) و دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات (**2**) (**2a** یا **2c**) بترتیب در حضور تیازولیدینون۲- تیون(**3**) و ۴و۵ دی هیدروتیازول۲- تیول(**4**)..... **۳۲**
شکل ۳- ۵. واکنش دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات (**2**) با ۲- فلورو آنیلین (**3**) در حضور تری فنیل فسفین (**1**)..... **۳۲**
شکل ۳-۶. واکنش بین ۱- فنیل -۳- پیرازولیدینون(**3**) با دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات (**2**) در حضور تری اتیل فسفیت (**1**)..... **۳۳**
شکل ۳-۷. واکنش بین ۲- ایندولینون (**3**) با دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات (**2**) در حضور تری فنیل فسفین (**1**). **۳۳**

شکل ۳-۸. واکنش دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات (**2**) با کربازول (**3**) در حضور تری فنیل فسفین(**1**).....۳۳

شکل ۳- ۹. (i) واکنش بین تری فنیل فسفین **1**، دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات **2 (2a** یا **2c)** و ۶-کلرو ۲- مرکاپتو بنزو اکسازول **3** برای تولید ایلیدهای فسفر پایدار **4 (4a** یا **4c**).**(j)** ایزومرهای *Z*-**4a** و *E*-**4a** (به ترتیب Major و Minor) از ایلید **4a**..... ۳۵

شکل ۳-۱۰. (i) پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (خط چین) برای هر دو ایزومرهای *Z*-4a و *E*-4a از ایلید پایدار 4a. (j) قسمتی از گرافهای مولکولی، شامل نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (H-BCPs) برای هر دو ایزومرهای چرخشی *Z*-4a و *E*-4a..... ۳۷

شکل ۳-۱۱. (i) پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (خط چین) برای هر دو ایزومرهای *Z*-**4c** و *E*-**4c** از ایلید پایدار **4c**. (j) قسمتی از گرافهای مولکولی، شامل نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (H-BCPs) برای هر دو ایزومرهای چرخشی *Z*-**4c** و *E*-**4c**..... ۳۸

شکل ۳-۱۲. شمایی از دو ایزومر Z, E به همراه شماره ی اتم های درگیر در ثابتهای کوپلاژ و جابجایی‌های شیمیایی برای این دو ایزومر..... ۴۳

شکل ۳- ۱۳. (i) واکنش بین تری فنیل فسفین **1**، دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات **(2a** یا **2c)** و ۶-کلرو ۲- مرکاپتو بنزو اکسازول **3** برای تولید ایلیدهای فسفر پایدار **4 (4a** یا **4c**).**(j)** ایزومرهای *Z*-**4a** و *E*-**4a** (به ترتیب Major و Minor) از ایلید **4a**..... ۴۶

شکل ۳- ۱۴. (i) پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (خط چین) برای هر دو ایزومرهای *Z*-**4a** و *E*-**4a** از ایلید پایدار **4a**. **(j)** قسمتی از گرافهای مولکولی، شامل نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (H-BCPs) برای هر دو ایزومرهای چرخشی *Z*-**4a** و *E*-**4a**..... ۴۸

شکل ۳- ۱۵. (i) پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی(خط چین) برای هر دو ایزومرهای *Z*-**4c** و *E*-**4c** از ایلید پایدار **4c**. **(j)** قسمتی از گرافهای مولکولی، شامل نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (H-BCPs) برای هر دو ایزومرهای چرخشی *Z*-**4c** و *E*-**4c**..... ۴۹

شکل ۳- ۱۶. (i)واکنش بین تری فنیل فسفین(**1**) با دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات **(2a** و **2c)** در حضور ۶-کلرو ۲- مرکاپتو بنزو اکسازول (**3**) همراه با شماره ی **(j)** تعدادی از اتم های درگیر در ثابتهای کوپلاژ و جابجایی‌های شیمیایی برای دو ایزومر E-4a و Z-4a.....۵۴

شکل ۳- ۱۷. (A) واکنش بین تری فنیل فسفین **1**، دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات **2 (2a** یا **2c)** بترتیب در حضور تیازولیدینون۲- تیون(**3**) و ۴و۵ دی هیدروتیازول۲- تیول(**4**) بترتیب برای تولید ایلیدهای فسفر پایدار **5 (5a** یا **5c)** و **6 (6a** یا **6c)**. **(B)** ایزومرهای*Z*-**(a, c)** و *E*- **(a, c)** به ترتیب Minor و Major) از ایلید **5**. (C) ایزومرهای*Z*-**(a, c)** و *E*- **(a, c)** به ترتیب Minor و Major) از ایلید**6** ۵۶

شکل ۳- ۱۸. (i) پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (خط چین) برای هر دو ایزومرهای **Z-5a** و **E-5a** از ایلید پایدار **5a**. **(j)** قسمتی از گرافهای مولکولی، شامل نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (H-BCPs) برای هر دو ایزومرهای چرخشی **Z-5a** و **E-5a**.....۶۰

شکل ۳- ۱۹. (i) پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (خط چین) برای هر دو ایزومرهای **Z-5c** و **E-5c** از ایلید پایدار **5c**. **(j)** قسمتی از گرافهای مولکولی، شامل نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (H-BCPs) برای هر دو ایزومرهای چرخشی **Z-5c** و **E-5c**.....۶۱

شکل ۳- ۲۰. (i) پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (خط چین) برای هر دو ایزومرهای **Z-6a** و **E-6a** از ایلید پایدار **6a**. **(j)** قسمتی از گرافهای مولکولی، شامل نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (H-BCPs) برای هر دو ایزومرهای چرخشی **Z-6a** و **E-6a**.....۶۲

شکل ۳- ۲۱. (i) پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (خط چین) برای هر دو ایزومرهای **Z-6c** و **E-6c** از ایلید پایدار **6c**. **(j)** قسمتی از گرافهای مولکولی، شامل نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (H-BCPs) برای هر دو ایزومرهای چرخشی **Z-6c** و **E-6c**.....۶۳

شکل ۳-۲۲. شمایی از دو فرم ایزومر **E-5a** و **Z-5a**. به همراه شماره ی تعدادی از اتم های درگیر در ثابتهای کوپلاژ و جابجایی‌های شیمیایی برای دو ایزومر**E-5a** و **Z-5a**.....۷۲

شکل ۳-۲۳. فرایند تبدیل درونی ایزومرهای هندسی برای ایلیدهای **4a** و **4c**، (A) یک سد انرژی بسیار زیاد برای فرایند تبدیل درونی بین ایزومرهای **Z-4c** و **E-4c**، (B) یک سد انرژی کوچک برای فرایند تبدیل درونی بین ایزومرهای **Z-4a** و **E-4a**.....۷۴

شکل ۳- ۲۴. نمودار مقایسه ای انرژی نسبی محاسبه شده در سطح HF/6-31G(D,P) برای ایزومرهای Z-5a, E-5a, Z-6a, E-6a بر حسب Kcal/mol.....۷۵

شکل ۳-۲۵. نمودار مقایسه ای انرژی نسبی محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G(D,P) برای ایزومرهای Z-5a, E-5a, Z-6a, E-6a بر حسب Kcal/mol.....۷۶

شکل ۳- ۲۶. نمودار مقایسه ای انرژی نسبی محاسبه شده در سطح HF/6-31G(D,P) برای ایزومرهای Z-5a, E-5a, Z-6a, E-6a بر حسب Kcal/mol.....۷۶

شکل ۳- ۲۷. . نمودار مقایسه ای انرژی نسبی محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G(D,P) برای ایزومرهای Z-5a, E-5a, Z-6a, E-6a بر حسبKcal/ mol.....۷۷

شکل ۳-۲۸. شکل ۳-۲۸. **(i)** واکنش بین تری فنیل فسفین(**1**) با دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات (**2a** و **2c**) در حضور ۲-فلوررو آنیلین(**3**) به همراه **(j)** شمایی از دو ایزومر Z و E.....۷۸

شکل ۳-۲۹. (i) پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (خط چین) برای هر دو ایزومرهای ***Z*-4a** و ***E*-4a** از ایلید پایدار **4a**. (j) قسمتی از گرافهای مولکولی، شامل نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (H-BCPs) برای هر دو ایزومرهای چرخشی ***Z*-4a** و ***E*-4a** **۸۰**

شکل ۳-۳۰. (i) پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی(خط چین) برای هر دو ایزومرهای Z-4c و *E*-4c از ایلید پایدار 4c. (j) قسمتی از گرافهای مولکولی، شامل نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (H-BCPs) برای هر دو ایزومرهای چرخشی Z-4c و *E*-4c..... **۸۱**

شکل ۳-۳۱. شمایی از دو ایزومر E-4a و Z-4a به همراه شماره‌ی تعدادی از اتم های درگیر در ثابتهای کوپلاژ و جابجایی‌های شیمیایی برای این دو ایزومر **۸۴**

شکل ۳-۳۲. (i) واکنش بین تری فنیل فسفین(**1**) با دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات **(2a** و **2c)** در حضور ۱- فنیل- ۳- پیرازولیدینون(**3**) به همراه **(j)** شمایی ازدو فرم ایزومری Z و E..... **۸۷**

شکل ۳-۳۳. (i) پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (خط چین) برای هر دو ایزومرهای ***Z*-4a** و ***E*-4a** از ایلید پایدار **4a**. (j) قسمتی از گرافهای مولکولی، شامل نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (H-BCPs) برای هر دو ایزومرهای چرخشی ***Z*-4a** و ***E*-4a**..... **۸۸**

شکل ۳-۳۴. (i) پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی(خط چین) برای هر دو ایزومرهای Z-4c و *E*-4c از ایلید پایدار 4c. (j) قسمتی از گرافهای مولکولی، شامل نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (H-BCPs) برای هر دو ایزومرهای چرخشی Z-4c و *E*-4c..... **۸۹**

شکل ۳-۳۵. شمایی از دو ایزومر E-4a و Z-4a به همراه شماره‌ی تعدادی از اتم های درگیر در ثابتهای کوپلاژ و جابجایی های شیمیایی برای این دو ایزومر..... **۹۲**

شکل ۳-۳۷. (i) پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (خط چین) برای هر دو ایزومرهای ***Z*-4a** و ***E*-4a** از ایلید پایدار **4a**. (j) قسمتی از گرافهای مولکولی، شامل نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (H-BCPs) برای هر دو ایزومرهای چرخشی ***Z*-4a** و ***E*-4a**..... **۹۸**

شکل ۳-۳۸. (i) پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی(خط چین) برای هر دو ایزومرهای Z-4c و *E*-4c از ایلید پایدار 4c. (j) قسمتی از گرافهای مولکولی، شامل نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (H-BCPs) برای هر دو ایزومرهای چرخشی Z-4c و *E*-4c..... **۹۹**

شکل ۳-۳۹. شمایی از دو فرم ایزومر E-4a و Z-4a. به همراه شماره ی تعدادی از اتم های درگیر در ثابتهای کوپلاژ و جابجایی‌های شیمیایی برای دو ایزومر E-4a و Z-4a..... **۱۰۱**

شکل ۳-۴۰. واکنش بین تری فنیل فسفین(**1**) با دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات **(2a** و **2c)** در حضور کربازول(**3**)..... **۱۰۴**